

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

BEST AVAILABLE COPY

PUBLICATION NUMBER : 2000091079
PUBLICATION DATE : 31-03-00

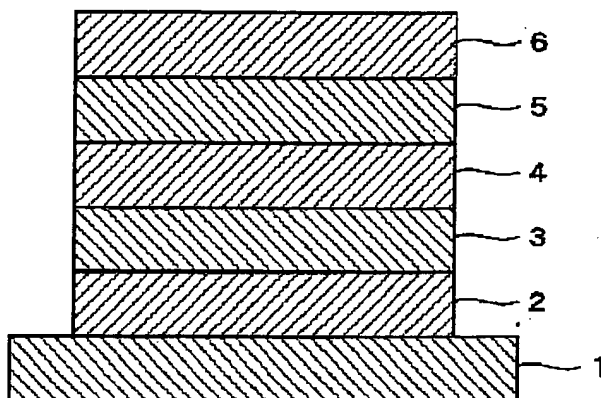
APPLICATION DATE : 12-08-98
APPLICATION NUMBER : 10241076

APPLICANT : TDK CORP;

INVENTOR : ARAI MICHIO;

INT.CL. : H05B 33/22 H05B 33/14

TITLE : ORGANIC EL ELEMENT



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic EL element having high heat resistance, high weather resistance, high light emitting efficiency, and high illuminance with little generation of leak and dark spot and capable of lowering the cost.

SOLUTION: This element has a positive hole injection electrode 2, an electron injection electrode 6 and one of more kinds of organic layer between both the electrodes 2, 6, and has an inorganic insulating positive hole injection layer 3 between the positive hole injection electrode 2 and an organic layer. The injection layer 3 is mainly composed of an oxide or nitride of Si and/or Ge, and when this main component is expressed as $(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{O}_y\text{N}_z$, (x), (y), (z) are set to be: $0 \leq x \leq 1$, $0.2 \leq y \leq 1.9$, $0.1 \leq z \leq 1.1$. Or, an inorganic insulating electron injection layer 5 is provided between the electron injection electrode 6 and the organic layer, and the injection layer 5 is mainly composed of an oxide and nitride of Si and/or Ge, and when this main component is expressed as $(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{O}_y\text{N}_z$, (x), (y), (z) are set to be: $0 \leq x \leq 1$, $0.2 \leq y \leq 1.9$, $0.1 \leq z \leq 1.1$. The inorganic insulating electron injection layer 5 further includes at least core kind of Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Y, La and Ge.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-91079

(P2000-91079A)

(43)公開日 平成12年3月31日(2000.3.31)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

H 0 5 B 33/22

H 0 5 B 33/22

C 3 K 0 0 7

33/14

33/14

A

A

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 11 頁)

(21)出願番号 特願平10-241076

(22)出願日 平成10年8月12日(1998.8.12)

(31)優先権主張番号 特願平10-196728

(32)優先日 平成10年6月26日(1998.6.26)

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000003067

ティーディーケー株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72)発明者 荒井 三千男

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内

(74)代理人 100082865

弁理士 石井 陽一

Fターム(参考) 3K007 AB00 AB02 AB03 AB06 AB14

AB15 AB17 AB18 BB01 BB04

BB06 CA01 CA02 CA04 CA05

CB01 DA00 DA01 DB03 EA04

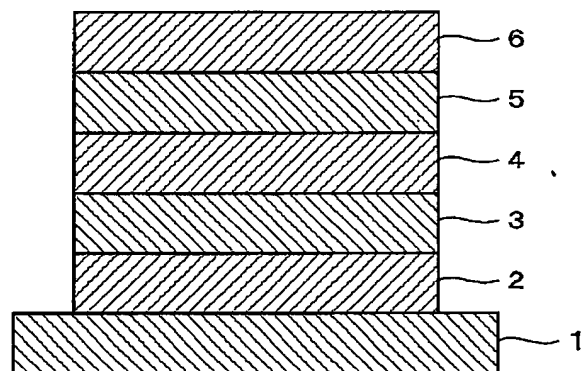
EB00 EC00 FA01

(54)【発明の名称】 有機EL素子

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 耐熱性、耐候性が高く、リークやダークスポットの発生が少なく、低コスト化が可能で発光効率も高く輝度の高い有機EL素子の提供。

【解決手段】 本素子はホール注入電極と電子注入電極と、両電極間に配設の1種以上の有機層とを有し、ホール注入電極と有機層間に無機絶縁性ホール注入層を有し、該注入層はSi及び/またはGeの酸化物及び窒化物を主成分とし、これを $(Si_{1-x}Ge_x)O_yN_z$ と表したとき、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0.2 \leq y \leq 1.9$ 、 $0.1 \leq z \leq 1.1$ である。または電子注入電極と有機層の間に無機絶縁性電子注入層を有し、該注入層はSi及び/またはGeの酸化物及び窒化物を主成分とし、これを $(Si_{1-x}Ge_x)O_yN_z$ と表したとき、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0.2 \leq y \leq 1.9$ 、 $0.1 \leq z \leq 1.1$ であり、前記無機絶縁性電子注入層は、さらに、Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、Y、La及びGeの何れか1種以上を含有する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ホール注入電極と、電子注入電極と、これらの電極間に設けられた1種以上の有機層とを有し、前記ホール注入電極と前記有機層との間に無機絶縁性ホール注入層を有し、

前記無機絶縁性ホール注入層は、シリコンおよび／またはゲルマニウムの酸化物および窒化物を主成分とし、この主成分を $(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{O}_y\text{N}_z$ と表したとき

$$0 \leq x \leq 1$$

$$0.2 \leq y \leq 1.9,$$

$$0.1 \leq z \leq 1.1$$

である有機EL素子。

【請求項2】 前記電子注入電極と前記有機層との間に無機絶縁性電子注入層を有し、

前記無機絶縁性電子注入層は、シリコンおよび／またはゲルマニウムの酸化物および窒化物を主成分とし、この主成分を $(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{O}_y\text{N}_z$ と表したとき

$$0 \leq x \leq 1$$

$$0.2 \leq y \leq 1.9,$$

$$0.1 \leq z \leq 1.1$$

であり、

前記無機絶縁性電子注入層は、さらに、Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、Y、LaおよびCeのいずれか1種以上を含有する請求項1の有機EL素子。

【請求項3】 ホール注入電極と、電子注入電極と、これらの電極間に設けられた1種以上の有機層とを有し、前記電子注入電極と前記有機層との間に無機絶縁性電子注入層を有し、

前記無機絶縁性電子注入層は、シリコンおよび／またはゲルマニウムの酸化物および窒化物を主成分とし、この主成分を $(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{O}_y\text{N}_z$ と表したとき

$$0 \leq x \leq 1$$

$$0.2 \leq y \leq 1.9,$$

$$0.1 \leq z \leq 1.1$$

であり、

前記無機絶縁性電子注入層は、さらに、Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、Y、LaおよびCeのいずれか1種以上を含有する有機EL素子。

【請求項4】 前記無機絶縁性ホール注入層および／または前記無機絶縁性電子注入層の膜厚が0.5～20nmである請求項1～3のいずれかの有機EL素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、有機化合物を用いた有機EL素子に関する。

【0002】

【従来の技術】 有機EL素子は、蛍光性有機化合物を含む薄膜を、電子注入電極とホール注入電極とで挟んだ構成を有し、前記薄膜に電子およびホールを注入して再結

合させることにより励起子（エキシトン）を生成させ、このエキシトンが失活する際の光の放出（蛍光・燐光）を利用して発光する素子である。

【0003】 有機EL素子の特徴は、10V前後の電圧で数100から数10000cd/m²ときわめて高い輝度の面発光が可能であり、また、蛍光物質の種類を選択することにより青色から赤色までの発光が可能なことである。

【0004】 ところで、有機EL素子として、ホール注入電極にスズドープ酸化インジウム（ITO）透明電極を使用し、ホール注入輸送層等用のホール注入輸送性化合物にテトラアリーレンジアミン誘導体を使用した構成のものが知られている（特開昭63-295695号等）。

【0005】 しかし、例えばN、N、N'、N'-テトラキス（-m-ビフェニル）-1，1'-ビフェニル-4，4'-ジアミンのようなテトラアリーレンジアミン誘導体の層をITO透明電極上に直接形成した場合、テトラアリーレンジアミン誘導体の結晶化や層の剥離によって発光寿命が十分でないという問題がある。

【0006】 このような問題に対処するために、ITO透明電極とテトラアリーレンジアミン誘導体を含有する層との間に、ホール注入輸送性化合物でもある4，4'，4"-トリス（-N-（-3-メチルフェニル）-N-フェニルアミノ）トリフェニルアミン（MTDA TA）を含有する層を設け、ホール注入効果を得るとともに、両層の密着性を改善することが行われている（特開平4-308688号等）。しかしながら、例えば4，4'，4"-トリス（-N-（-3-メチルフェニル）-N-フェニルアミノ）トリフェニルアミンはガラス転移温度が80℃程度であり、耐熱性が不十分である。

【0007】 また、発光層と電子注入電極の間にも電子注入輸送層を設け、電子注入効果を得るとともに、両者の密着性を改善することも行われている。電子注入輸送層としては、キノリン誘導体等が用いられている。

【0008】 有機EL素子は、実用上、高い電界強度下において使用されるものであって発熱からは逃れられないものであるため、上記の4，4'，4"-トリス（-N-（-3-メチルフェニル）-N-フェニルアミノ）トリフェニルアミン等、有機材料の耐熱性の悪さは深刻であり、これに起因して発光寿命が十分でないという問題が生じる。また、これらの有機材料が劣化したり、その界面における物性が悪化してくると、リークが発生したり、ダークスポットと称する非発光領域が発生、拡大したりして、表示品質を著しく損ねてしまう。

【0009】 さらに、ホール注入層、電子注入層等に使われる有機材料は比較的高価である。このため、大盤のディスプレイや、量産品への応用を考えた場合、コストの低減が重要な問題となってくる。

【0010】これらの問題を解決するために、有機層とホール注入電極との間に有機のホール注入層を設ける代わりに無機のホール注入層を、有機層と電子注入電極との間に有機の電子注入層を設ける代わりに無機の電子注入層を設けることが提案されている。このような無機の注入層としては、例えば炭化ケイ素が知られている。ホール注入層、電子注入層を、無機材料を用いた層とすることにより、耐熱性が向上し、素子の寿命や耐候性を向上させることができる。また、比較的高価な有機物質と異なり、安価で入手しやすい無機材料を用いているので、製造が容易となり、製造コストを低減することができる。さらに、無機材料をホール注入層に用いることでITO等のホール注入電極との接続性、接着性も良好になる。また、熱拡散性が良好となり、素子の耐久性や寿命が向上する。しかし、従来の有機のホール注入層を有するものと比べて輝度の点で不十分であった。

【0011】ところで、有機EL素子は、注入されたホールと電子とが再結合することなく、発光層を通過してしまうことが多く、発光効率が悪いという問題がある。発光効率が悪いと、輝度の低下を招いてしまう。また、一定以上の輝度を得るためには高い電圧をかけなければならず、駆動電圧が高くなるのでリークが発生してしまう。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、耐熱性、耐候性が高く、リークやダークスポットの発生が少なく、量産性が高く、低コスト化が可能であり、さらには、発光効率が高く、輝度の高い有機EL素子を提供することである。

【0013】

【課題を解決するための手段】上記の目的は、以下の本発明により達成される。

【0014】(1) ホール注入電極と、電子注入電極と、これらの電極間に設けられた1種以上の有機層とを有し、前記ホール注入電極と前記有機層との間に無機絶縁性ホール注入層を有し、前記無機絶縁性ホール注入層は、シリコンおよび/またはゲルマニウムの酸化物および窒化物を主成分とし、この主成分を $(Si_{1-x}Ge_x)O_yN_z$ と表したとき

$$0 \leq x \leq 1$$

$$0.2 \leq y \leq 1.9、$$

$$0.1 \leq z \leq 1.1$$

である有機EL素子。

(2) 前記電子注入電極と前記有機層との間に無機絶縁性電子注入層を有し、前記無機絶縁性電子注入層は、シリコンおよび/またはゲルマニウムの酸化物および窒化物を主成分とし、この主成分を $(Si_{1-x}Ge_x)O_yN_z$ と表したとき

$$0 \leq x \leq 1$$

$$0.2 \leq y \leq 1.9、$$

$$0.1 \leq z \leq 1.1$$

であり、前記無機絶縁性電子注入層は、さらに、Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、Y、LaおよびCeのいずれか1種以上を含有する上記

(1)の有機EL素子。

(3) ホール注入電極と、電子注入電極と、これらの電極間に設けられた1種以上の有機層とを有し、前記電子注入電極と前記有機層との間に無機絶縁性電子注入層を有し、前記無機絶縁性電子注入層は、シリコンおよび/またはゲルマニウムの酸化物および窒化物を主成分とし、この主成分を $(Si_{1-x}Ge_x)O_yN_z$ と表したとき

$$0 \leq x \leq 1$$

$$0.2 \leq y \leq 1.9、$$

$$0.1 \leq z \leq 1.1$$

であり、前記無機絶縁性電子注入層は、さらに、Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、Y、LaおよびCeのいずれか1種以上を含有する有機EL素子。

(4) 前記無機絶縁性ホール注入層および/または前記無機絶縁性電子注入層の膜厚が0.5~20nmである上記(1)~(3)のいずれかの有機EL素子。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明の有機EL素子は、ホール注入電極と、電子注入電極と、これらの電極間に設けられた1種以上の有機層とを有する。そして、ホール注入電極と有機層との間に無機絶縁性ホール注入層を有し、このホール注入層は、シリコンおよび/またはゲルマニウムの酸化物および窒化物を主成分とし、この主成分を $(Si_{1-x}Ge_x)O_yN_z$ と表したとき

$$0 \leq x \leq 1$$

$$0.2 \leq y \leq 1.9、好ましくは0.7 \leq y \leq 1.3、$$

$$0.1 \leq z \leq 1.1、好ましくは0.4 \leq z \leq 0.8$$

である。 $y+z$ は1.1~1.9、特に1.3~1.7が好ましい。そして、ホール注入層は、さらに、Cu、Fe、Ni、Ru、GeおよびSnのいずれか1種以上を含有してもよい。

【0016】または、電子注入電極と有機層との間に無機絶縁性電子注入層を有し、この電子注入層は、シリコンおよび/またはゲルマニウムの酸化物および窒化物を主成分とし、この主成分を $(Si_{1-x}Ge_x)O_yN_z$ と表したとき

$$0 \leq x \leq 1$$

$$0.2 \leq y \leq 1.9、好ましくは0.7 \leq y \leq 1.3、$$

$$0.1 \leq z \leq 1.1、好ましくは0.4 \leq z \leq 0.8$$

である。 $y+z$ は1.1~1.9、特に1.3~1.7が好ましい。そして、電子注入層は、さらに、Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、Y、LaおよびCeのいずれか1種以上を含有する。

【0017】ホール注入層、電子注入層ともに、上記の組成のものであってもよい。組成は化学分析で調べれば

よい。

【0018】本発明では、無機絶縁性ホール注入層および／または無機絶縁性電子注入層を酸素プア、窒素プアな上記の組成にし、酸素空位、窒素空位を生成させることにより、高いホール注入機能、電子注入機能が得られる。しかも、ホール注入層をこのような組成とすることにより、ホールと再結合することなく発光層からホール注入層へ流れる電子が界面でブロックされるので、発光効率がさらに向上する。また、電子注入層をこのような組成とすることにより、電子と再結合することなく発光層から電子注入層へ流れるホールが界面でブロックされるので、発光効率がさらに向上する。本発明の有機EL素子は、従来の有機ホール注入層を有する素子と同等の輝度が得られる。

【0019】また、本発明の有機EL素子は、有機のホール注入層に代えて無機のホール注入層を、有機の電子注入層に代えて無機の電子注入層を設けることにより、耐熱性、耐候性が向上し、素子の長寿命化を図れる。また、比較的高価な有機物質ではなく、安価で入手しやすい無機材料を用いているので、製造が容易となり、製造コストを低減することができる。さらには、電極との接続性も良好になる。このため、リークやダークスポットの発生が少ない。

【0020】無機絶縁性ホール注入層、無機絶縁性電子注入層は、通常、アモルファス状態である。

【0021】無機絶縁性ホール注入層は、Fe、Ni、Cu、Ru、GeおよびSnのいずれか1種以上を含有してもよい。中でも、Sn、Ni、Cuを含有することが好ましい。含有量は10at%以下、好ましくは0.1～10at%、特に0.5～5at%であることが好ましい。含有量がこれ以上になるとホール注入機能が低下してくる。2種以上を併用する場合、合計の含有量は上記の範囲にすることが好ましい。

【0022】無機絶縁性電子注入層は、Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、La、CeおよびYのいずれか1種以上を含有する。中でも、Mg、Ca、Sr、Baを含有することが好ましい。含有量は0.1～10at%、特に0.5～5at%であることが好ましい。含有量がこれ以上でもこれ以下でも電子注入機能が低下してくる。2種以上を併用する場合、合計の含有量は上記の範囲にすることが好ましい。

【0023】無機絶縁性ホール注入層および／または無機絶縁性電子注入層には、他に、Hや、スパッタガスに用いるNe、Ar、Kr、Xe等を合計10at%以下含有していてもよい。

【0024】なお、ホール注入層および／または電子注入層全体の平均値としてこのような組成であれば、膜厚方向に濃度勾配をもっているもよい。

【0025】無機絶縁性ホール注入層の厚さは、0.5～20nm、特に1～10nmであることが好ましい。ホー

ル注入層がこれより薄くても厚くても、ホール注入が十分には行われなくて輝度が低下してくる。

【0026】無機絶縁性電子注入層の厚さは、0.5～20nm、特に1～10nmであることが好ましい。電子注入層がこれより薄くても厚くても、電子注入が十分には行われなくて輝度が低下してくる。

【0027】発光光をホール注入電極側から取り出す構成の場合、ホール注入層の発光光の透過率は、50%以上、特に80%以上であることが好ましい。また、発光光を電子注入電極側から取り出す構成の場合、電子注入層の発光光の透過率は、50%以上、特に80%以上であることが好ましい。発光光の透過率が低くなると、発光層からの発光自体が減衰され、発光素子として必要な輝度が得られなくなってくる。

【0028】また、このような無機絶縁性ホール注入層および／または無機絶縁性電子注入層と発光層とを交互に2層以上積層することも好ましい。このような構成にすることによって、それぞれのホール注入層で電子がブロッキングされ、電子注入層でホールがブロッキングされるために、さらに発光効率が向上し、輝度が向上する。この場合、発光層は、0.2～10nm、特に1nm以下であることが好ましい。ホール注入層、電子注入層の膜厚は上記の範囲でよい。

【0029】無機絶縁性ホール注入層および／または無機絶縁性電子注入層は、プラズマCVD法、スパッタ法で成膜することができるが、RFスパッタ法で成膜することが好ましい。

【0030】スパッタ法では、ターゲットとしては、通常、ホール注入層および電子注入層の組成と同じものを用いる。成膜されるホール注入層および電子注入層の組成はターゲットとほぼ同じものが得られる。

【0031】スパッタ時のスパッタガスの圧力は、0.5～5Paの範囲が好ましい。また、成膜中にスパッタガスの圧力を、前記範囲内で変化させることにより、濃度勾配を有するホール注入層および電子注入層を容易に得ることができる。

【0032】スパッタガスには、通常のスパッタ装置に使用される不活性ガスが使用できる。中でも、Ar、Kr、Xeのいずれか、あるいは、これらの少なくとも1種以上のガスを含む混合ガスを用いることが好ましい。

【0033】また、反応性スパッタを行ってもよく、反応性ガスとしては、酸化物を形成する場合、O₂、CO等が挙げられ、窒化物を形成する場合、N₂、NH₃、NO、NO₂、N₂O等が挙げられる。これらの反応性ガスは単独で用いても、2種以上を混合して用いてもよい。

【0034】スパッタ法としては、RF電源を用いた高周波スパッタ法を用いても、DCスパッタ法を用いてもよいが、RFスパッタ法が好ましい。成膜レートは0.5～10nm/minの範囲が好ましい。

【0035】本発明の有機EL素子の構成例を図1に示す。図1に示されるEL素子は、基板1上に、ホール注入電極2、ホール注入層3、発光層4、電子注入層5、電子注入電極6を順次有する。なお、本発明の有機EL素子は、図示例に限らず、種々の構成とすることができ

る。
【0036】ホール注入電極としては、通常、ホール注入電極側から発光した光を取り出す構造であるため、好ましくは発光した光の透過率が80%以上となるようにその材料および厚さを決定することが好ましい。具体的には、例えば、ITO（錫ドープ酸化インジウム）、IZO（亜鉛ドープ酸化インジウム）、ZnO、SnO₂、In₂O₃等が挙げられるが、特にITO、IZOが好ましい。In₂O₃に対するSnO₂の混合比は、1~2.0wt%、特に5~12wt%が好ましい。In₂O₃に対するZnOの混合比は、1~2.0wt%、特に5~12wt%が好ましい。その他にSn、Ti、Pb等が酸化物の形で、酸化物換算にして1wt%以下含まれていてもよい。ホール注入電極の厚さは、ホール注入を十分行える一定以上の厚さを有すればよく、通常、10~500nm程度とすることが好ましい。素子の信頼性を向上させるために駆動電圧が低いことが必要であるが、好ましいものとして、10~30Ω/□（膜厚50~300nm）のITOが挙げられる。実際に使用する場合には、ITO等のホール注入電極界面での反射による干渉効果が、光取り出し効率や色純度を十分に満足するように、電極の膜厚や光学定数を設定すればよい。

【0037】ホール注入電極は、蒸着法等によっても形成できるが、スパッタ法により形成することが好ましい。ITO、IZO電極の形成にスパッタ法を用いる場合、好ましくはIn₂O₃にSnO₂やZnOをドープしたターゲットを用いる。スパッタ法によりITO透明電極を成膜した場合、蒸着により成膜したものよりも発光輝度の経時変化が少ない。スパッタ法としてはDCスパッタが好ましく、その投入電力としては、0.1~4W/cm²の範囲が好ましい。特にDCスパッタ装置の電力としては、好ましくは0.1~10W/cm²、特に0.2~5W/cm²の範囲が好ましい。また、成膜レートは2~100nm/min、特に5~50nm/minの範囲が好ましい。

【0038】スパッタガスとしては、特に制限するものではなく、Ar、He、Ne、Kr、Xe等の不活性ガス、あるいはこれらの混合ガスを用いればよい。このようなスパッタガスのスパッタ時における圧力としては、通常0.1~20Pa程度でよい。

【0039】電子注入電極としては、低仕事関数の物質が好ましく、例えば、K、Li、Na、Mg、La、Ce、Ca、Sr、Ba、Al、Ag、In、Sn、Zn、Zr等の金属元素単体、または安定性を向上させるためにそれらを含む2成分、3成分の合金系を用いるこ

とが好ましい。合金系としては、例えばAg・Mg（Ag：0.1~50at%）、Al・Li（Li：0.01~12at%）、In・Mg（Mg：50~80at%）、Al・Ca（Ca：0.01~20at%）等が好ましい。また、特にこれらの酸化物、さらには酸化リチウムを用いることが好ましい。電子注入電極を酸化物とすることにより、ITO等の酸化物であるホール注入電極と対になった酸化物で有機層を囲むようになり、耐候性が向上する。電子注入電極は蒸着法やスパッタ法で形成することが可能であるが、蒸着法が好ましい。

【0040】電子注入電極薄膜の厚さは、電子注入を十分行える一定以上の厚さとすればよく、0.1nm以上、好ましくは1nm以上とすればよい。また、その上限値には特に制限はないが、通常膜厚は1~500nm程度とすればよい。

【0041】本発明の有機EL素子は、電子注入電極の上、つまり有機層と反対側に保護電極を設けてもよい。保護電極を設けることにより、電子注入電極が外気や水分等から保護され、構成薄膜の劣化が防止され、電子注入効率が安定し、素子寿命が飛躍的に向上する。また、この保護電極は、非常に低抵抗であり、電子注入電極の抵抗が高い場合には配線電極としての機能も有する。この保護電極は、Al、Alおよび遷移金属（ただしTiを除く）、Tiまたは窒化チタン（TiN）のいずれか1種または2種以上を含有し、これらを単独で用いた場合、それぞれ保護電極中に少なくとも、Al：90~100at%、Ti：90~100at%、TiN：90~100mol%程度含有されていることが好ましい。また、2種以上用いるときの混合比は任意であるが、AlとTiの混合では、Tiの含有量は10at%以下が好ましい。また、これらを単独で含有する層を積層してもよい。特にAl、Alおよび遷移金属は、後述の配線電極として用いた場合、良好な効果が得られ、TiNは耐腐食性が高く、封止膜としての効果が大きい。TiNは、その化学量論組成から10%程度偏倚していてもよい。さらに、Alおよび遷移金属の合金は、遷移金属、特にSc、Nb、Zr、Hf、Nd、Ta、Cu、Si、Cr、Mo、Mn、Ni、Pd、PtおよびW等を、好ましくはこれらの総計が10at%以下、さらには5at%以下、特に2at%以下含有していてもよい。遷移金属の含有量は少ないほど、配線材として機能させた場合の薄膜抵抗は下げられる。

【0042】保護電極の厚さは、電子注入効率を確保し、水分や酸素あるいは有機溶媒の進入を防止するため、一定以上の厚さとすればよく、好ましくは50nm以上、さらには100nm以上、特に100~1000nmの範囲が好ましい。保護電極層が薄すぎると、その効果が得られず、また、保護電極層の段差被覆性が低くなってしまい、端子電極との接続が十分ではなくなる。一方、保護電極層が厚すぎると、保護電極層の応力が大きくな

るため、ダークスポットの成長速度が速くなってしまふ。なお、配線電極として機能させる場合の厚さは、電子注入電極の膜厚が薄いために膜抵抗が高く、これを補う場合には、通常100～500nm程度、その他の配線電極として機能される場合には100～300nm程度である。

【0043】電子注入電極と保護電極とを併せた全体の厚さとしては、特に制限はないが、通常100～1000nm程度とすればよい。

【0044】上記電子注入電極、保護電極を蒸着法で形成する場合、真空蒸着の条件は特に限定されないが、 10^{-4} Pa以下の真空度とし、蒸着速度は0.01～1nm/sec程度とすることが好ましい。また、真空中で連続して各層を形成することが好ましい。真空中で連続して形成すれば、各層の界面に不純物が吸着することを防げるため、高特性が得られる。

【0045】電子注入電極、保護電極をスパッタ法で形成する場合、スパッタ時のスパッタガスの圧力は、0.1～1Paの範囲が好ましい。スパッタガスは、通常のスパッタ装置に使用される不活性ガスが使用できる。

【0046】スパッタ法としてはRF電源を用いた高周波スパッタ法や、DCスパッタ法等の中から好適なスパッタ法を用いて成膜すればよい。スパッタ装置の電力としては、好ましくはDCスパッタで0.1～10W/cm²、RFスパッタで10～10W/cm²の範囲である。また、成膜レートは5～100nm/min、特に10～50nm/minの範囲が好ましい。

【0047】電子注入電極は、マスク蒸着、または、膜形成後にエッチングするなどの方法でパターンニングし、これによって、素子分離を行い、所望の発光パターンを得る。

【0048】次に、本発明のEL素子に設けられる有機層について述べる。

【0049】発光層は、ホール（正孔）および電子の輸送機能、ホールと電子の再結合により励起子を生成させる機能を有する。発光層には、比較的電子的にニュートラルな化合物を用いることが好ましい。

【0050】発光層の厚さは、特に制限されるものではなく、形成方法によっても異なるが、通常5～500nm程度、特に10～300nmとすることが好ましい。

【0051】有機EL素子の発光層には、発光機能を有する化合物である蛍光性物質を含有させる。このような蛍光性物質としては、例えば、特開昭63-264692号公報に開示されているような化合物、例えばキナクリドン、ルブレン、スチリル系色素等の化合物から選択される少なくとも1種が挙げられる。また、トリス（8-キノリノラト）アルミニウム等の8-キノリノールまたはその誘導体を配位子とする金属錯体色素などのキノリン誘導体、テトラフェニルブタジエン、アントラセン、ペリレン、コロネン、12-フタロペリノン誘導体

等が挙げられる。さらには、特開平8-12600号のフェニルアントラセン誘導体、特開平8-12969号のテトラアリアルエテン誘導体等を用いることができる。

【0052】また、それ自体で発光が可能なホスト物質と組み合わせて使用することが好ましく、ドープメントとしての使用が好ましい。このような場合の発光層における化合物の含有量は0.01～20wt%、さらには0.1～15wt%であることが好ましい。ホスト物質と組み合わせて使用することによって、ホスト物質の発光波長特性を変化させることができ、長波長に移行した発光が可能になるとともに、素子の発光効率や安定性が向上する。

【0053】ホスト物質としては、キノリノラト錯体が好ましく、さらには8-キノリノールまたはその誘導体を配位子とするアルミニウム錯体が好ましい。このようなアルミニウム錯体としては、特開昭63-264692号、特開平3-255190号、特開平5-70733号、特開平5-258859号、特開平6-215874号等に開示されているものを挙げることができる。

【0054】具体的には、まず、トリス（8-キノリノラト）アルミニウム、ビス（8-キノリノラト）マグネシウム、ビス（ベンゾ{f}-8-キノリノラト）亜鉛、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）アルミニウムオキシド、トリス（8-キノリノラト）インジウム、トリス（5-メチル-8-キノリノラト）アルミニウム、8-キノリノラトリチウム、トリス（5-クロロ-8-キノリノラト）ガリウム、ビス（5-クロロ-8-キノリノラト）カルシウム、5,7-ジクロロ-8-キノリノラトアルミニウム、トリス（5,7-ジブromo-8-ヒドロキシキノリノラト）アルミニウム、ポリ〔亜鉛(II)-ビス（8-ヒドロキシ-5-キノリニル）メタン〕等がある。

【0055】また、8-キノリノールまたはその誘導体のほかに他の配位子を有するアルミニウム錯体であってもよく、このようなものとしては、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（フェノラト）アルミニウム(III)、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（オルト-クレゾラト）アルミニウム(III)、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（メタ-クレゾラト）アルミニウム(III)、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（パラ-クレゾラト）アルミニウム(III)、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（オルト-フェニルフェノラト）アルミニウム(III)、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（メタ-フェニルフェノラト）アルミニウム(III)、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（パラ-フェニルフェノラト）アルミニウム(III)、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（2,3-ジメチルフェノラト）アルミニウム(III)、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（2,6-ジメチルフェノラト）アルミニ

ウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト) (3, 4-ジメチルフェノラト) アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト) (3, 5-ジメチルフェノラト) アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト) (3, 5-ジ-tert-ブチルフェノラト) アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト) (2, 6-ジフェニルフェノラト) アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト) (2, 4, 6-トリフェニルフェノラト) アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト) (2, 3, 6-トリメチルフェノラト) アルミニウム(II)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト) (2, 3, 5, 6-テトラメチルフェノラト) アルミニウム(II)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト) (1-ナフトラト) アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト) (2-ナフトラト) アルミニウム(II)、ビス(2, 4-ジメチル-8-キノリノラト) (オルト-フェニルフェノラト) アルミニウム(III)、ビス(2, 4-ジメチル-8-キノリノラト) (パラ-フェニルフェノラト) アルミニウム(III)、ビス(2, 4-ジメチル-8-キノリノラト) (メタ-フェニルフェノラト) アルミニウム(III)、ビス(2, 4-ジメチル-8-キノリノラト) (3, 5-ジメチルフェノラト) アルミニウム(III)、ビス(2, 4-ジメチル-8-キノリノラト) (3, 5-ジ-tert-ブチルフェノラト) アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-4-エチル-8-キノリノラト) (パラ-クレゾラト) アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-4-メトキシ-8-キノリノラト) (パラ-フェニルフェノラト) アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-5-シアノ-8-キノリノラト) (オルト-クレゾラト) アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-6-トリフルオロメチル-8-キノリノラト) (2-ナフトラト) アルミニウム(III) 等がある。

【0056】このほか、ビス(2-メチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III) - μ -オキソ-ビス(2-メチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III)、ビス(2, 4-ジメチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III) - μ -オキソ-ビス(2, 4-ジメチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III)、ビス(4-エチル-2-メチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III) - μ -オキソ-ビス(4-エチル-2-メチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-4-メトキシキノリノラト) アルミニウム(III) - μ -オキソ-ビス(2-メチル-4-メトキシキノリノラト) アルミニウム(III)、ビス(5-シアノ-2-メチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III) - μ -オキソ-ビス(5-シアノ-2-メチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-5-トリフルオロメチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III) - μ -

-オキソ-ビス(2-メチル-5-トリフルオロメチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III) 等であってもよい。

【0057】このほかのホスト物質としては、特開平8-12600号のフェニルアントラセン誘導体、特開平8-12969号のテトラアリールエテン誘導体なども好ましい。

【0058】また、発光層は、必要に応じて、少なくとも1種のホール注入輸送性化合物と少なくとも1種の電子注入輸送性化合物との混合層とすることも好ましく、さらにはこの混合層中にドーパントを含有させることが好ましい。このような混合層におけるドーパントの含有量は、ホール注入輸送性化合物と電子注入輸送性化合物との合計量に対して0.01~20wt%、さらには0.1~15wt%とすることが好ましい。

【0059】混合層では、キャリアのホッピング伝導パスができるため、各キャリアは極性的に有利な物質中を移動し、逆の極性のキャリア注入は起こりにくくなるため、有機化合物がダメージを受けにくくなり、素子寿命がのびるという利点がある。また、前述のドーパントをこのような混合層に含有させることにより、混合層自体のもつ発光波長特性を変化させることができ、発光波長を長波長に移行させることができるとともに、発光強度を高め、素子の安定性を向上させることもできる。

【0060】混合層に用いられるホール注入輸送性化合物には、例えば、特開昭63-295695号公報、特開平2-191694号公報、特開平3-792号公報、特開平5-234681号公報、特開平5-239455号公報、特開平5-299174号公報、特開平7-126225号公報、特開平7-126226号公報、特開平8-100172号公報、EP0650955A1等に記載されている各種有機化合物を用いることができる。例えば、テトラアリールベンジジン化合物(トリアリールジアミンないしトリフェニルジアミン: TPD)、芳香族三級アミン、ヒドラゾン誘導体、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、アミノ基を有するオキサジアゾール誘導体、ポリチオフェン等である。これらの化合物は、1種のみを用いても、2種以上を併用してもよい。

【0061】ホール注入輸送性の化合物としては、強い蛍光を持ったアミン誘導体、例えばトリフェニルジアミン誘導体、さらにはスチリルアミン誘導体、芳香族縮合環を持つアミン誘導体を用いるのが好ましい。

【0062】電子注入輸送性の化合物としては、キノリン誘導体、さらには8-キノリノールないしその誘導体を配位子とする金属錯体、特にトリス(8-キノリノラト) アルミニウム(A1q3)を用いることが好ましい。また、フェニルアントラセン誘導体、テトラアリールエテン誘導体を用いるのも好ましい。オキサジアゾール誘導体、ペリレン誘導体、ピリジン誘導体、ピリミジ

ン誘導体、キノキサリン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、ニトロ置換フルオレン誘導体等を用いることができる。これらの化合物は、1種のみを用いても、2種以上を併用してもよい。

【0063】この場合の混合比は、それぞれのキャリア移動度とキャリア濃度によるが、一般的には、ホール注入輸送性化合物の化合物/電子注入輸送性化合物の重量比が、 $1/99 \sim 99/1$ 、さらに好ましくは $10/90 \sim 90/10$ 、特に好ましくは $20/80 \sim 80/20$ 程度となるようにすることが好ましい。

【0064】また、混合層の厚さは、分子層一層に相当する厚み以上で、有機化合物層の膜厚未満とすることが好ましい。具体的には $1 \sim 85 \text{ nm}$ とすることが好ましく、さらには $5 \sim 60 \text{ nm}$ 、特に $5 \sim 50 \text{ nm}$ とすることが好ましい。

【0065】また、混合層の形成方法としては、異なる蒸着源より蒸発させる共蒸着が好ましいが、蒸気圧(蒸発温度)が同程度あるいは非常に近い場合には、予め同じ蒸着ボード内で混合させておき、蒸着することもできる。混合層は化合物同士が均一に混合している方が好ましいが、場合によっては、化合物が島状に存在するものであってもよい。発光層は、一般的には、有機蛍光物質を蒸着するか、あるいは、樹脂バインダー中に分散させてコーティングすることにより、発光層を所定の厚さに形成する。

【0066】特に発光層として好ましいものに、8-キノリノールまたはその誘導体を配位子とするアルミニウム錯体と、テトラアリアルベンジシン化合物に、ルブレン、クマリン等の蛍光物質をドーピングした混合層が挙げられる。8-キノリノールまたはその誘導体を配位子とするアルミニウム錯体と、テトラアリアルベンジシン化合物との混合比は上記の範囲内であることが好ましい。ルブレン等のドーピング蛍光物質は、この混合層に対し、 $0.01 \sim 20 \text{ mol}\%$ であることが好ましい。

【0067】本発明の有機EL素子は、無機のホール注入層および/または電子注入層を設けるが、ホール注入層のみが無機層である場合は有機の電子注入輸送層を設けてもよく、電子注入層のみが無機層である場合は有機のホール注入輸送層を設けてもよい。ただし、無機のホール注入層上に、さらに有機のホール輸送層を積層することはない。また、無機の電子注入層の下に、さらに有機の電子輸送層を設けることもない。

【0068】ホール注入輸送層は、ホール注入電極からのホールの注入を容易にする機能、ホールを安定に輸送する機能および電子を妨げる機能を有するものであり、電子注入輸送層は、電子注入電極からの電子の注入を容易にする機能、電子を安定に輸送する機能およびホールを妨げる機能を有するものである。これらの層は、発光層に注入されるホールや電子を増大・閉じこめさせ、再結合領域を最適化させ、発光効率を改善する。

【0069】ホール注入輸送層の厚さおよび電子注入輸送層の厚さは、特に制限されるものではなく、形成方法によっても異なるが、通常 $5 \sim 500 \text{ nm}$ 程度、特に $10 \sim 300 \text{ nm}$ とすることが好ましい。

【0070】ホール注入輸送層の厚さおよび電子注入輸送層の厚さは、再結合・発光領域の設計によるが、発光層の厚さと同程度または $1/10 \sim 10$ 倍程度とすればよい。ホールまたは電子の各々の注入層と輸送層とを分ける場合は、注入層は 1 nm 以上、輸送層は 1 nm 以上とするのが好ましい。このときの注入層、輸送層の厚さの上限は、通常、注入層で 500 nm 程度、輸送層で 500 nm 程度である。このような膜厚については、注入輸送層を2層設けるときも同じである。

【0071】また、ホール注入輸送層には、例えば、特開昭63-295695号公報、特開平2-191694号公報、特開平3-792号公報、特開平5-234681号公報、特開平5-239455号公報、特開平5-299174号公報、特開平7-126225号公報、特開平7-126226号公報、特開平8-100172号公報、EP0650955A1等に記載されている各種有機化合物を用いることができる。例えば、テトラアリアルベンジシン化合物(トリアリアルジアミンないしトリフェニルジアミン:TPD)、芳香族三級アミン、ヒドラゾン誘導体、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、アミノ基を有するオキサジアゾール誘導体、ポリチオフェン等である。これらの化合物は、1種のみを用いても、2種以上を併用してもよい。2種以上を併用するときは、別層にして積層したり、混合したりすればよい。

【0072】ホール注入輸送層をホール注入層とホール輸送層とに分けて設ける場合は、ホール注入輸送層用の化合物のなかから好ましい組合せを選択して用いることができる。このとき、ホール注入電極(ITO等)側からイオン化ポテンシャルの小さい化合物の順に積層することが好ましい。また、ホール注入電極表面には薄膜性の良好な化合物を用いることが好ましい。このような積層順については、ホール注入輸送層を2層以上設けるときも同様である。このような積層順とすることによって、駆動電圧が低下し、電流リークの発生やダークスポットの発生・成長を防ぐことができる。また、素子化する場合、蒸着を用いているので $1 \sim 10 \text{ nm}$ 程度の薄い膜も均一かつピンホールフリーとすることができ、ホール注入層にイオン化ポテンシャルが小さく、可視部に吸収をもつような化合物を用いても、発光色の色調変化や再吸収による効率の低下を防ぐことができる。ホール注入輸送層は、発光層等と同様に上記の化合物を蒸着することにより形成することができる。

【0073】また、必要に応じて設けられる電子注入輸送層には、トリス(8-キノリノール)アルミニウム(A1q3)等の8-キノリノールまたはその誘導体を

配位子とする有機金属錯体などのキノリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ペリレン誘導体、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、キノキサリン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、ニトロ置換フルオレン誘導体等を用いることができる。電子注入輸送層は発光層を兼ねたものであってもよく、このような場合はトリス(8-キノリノラト)アルミニウム等を使用することが好ましい。電子注入輸送層の形成は、発光層と同様に、蒸着等によればよい。

【0074】電子注入輸送層を電子注入層と電子輸送層とに分けて積層する場合には、電子注入輸送層用の化合物の中から好ましい組み合わせを選択して用いることができる。このとき、電子注入電極側から電子親和力の値の大きい化合物の順に積層することが好ましい。このような積層順については、電子注入輸送層を2層以上設けるときも同様である。

【0075】有機EL構造体各層を成膜した後に、 SiO_x 等の無機材料、テフロン、塩素を含むフッ化炭素重合体等の有機材料等を用いた保護膜を形成してもよい。保護膜は透明でも不透明であってもよく、保護膜の厚さは50～1200nm程度とする。保護膜は、前記の反応性スパッタ法の他に、一般的なスパッタ法、蒸着法、PECVD法等により形成すればよい。

【0076】さらに、素子の有機層や電極の酸化を防いだり、機械的ダメージから保護するために、素子上に封止板を設けることが好ましい。封止板は、湿気の侵入を防ぐために、接着性樹脂等を用いて接着し密封する。封止ガスは、 Ar 、 He 、 N_2 等の不活性ガス等が好ましい。また、この封止ガスの水分含有量は、100ppm以下、より好ましくは10ppm以下、特に1ppm以下であることが好ましい。この水分含有量に下限値は特にないが、通常0.1ppm程度である。

【0077】封止板の材料としては、好ましくは平板状であって、ガラスや石英、樹脂等の透明ないし半透明材料が挙げられるが、特にガラスが好ましい。このようなガラス材として、例えば、ソーダ石灰ガラス、鉛アルカリガラス、ホウケイ酸ガラス、アルミノケイ酸ガラス、シリカガラス等のガラス組成のものが好ましい。また、その製板方法としては、ロールアウト法、ダウンロード法、フュージョン法、フロート法等が好ましい。ガラス材の表面処理法としては、研磨加工処理、 SiO_2 バリアコート処理等が好ましい。これらの中でも、フロート法で製板されたソーダ石灰ガラスで、表面処理の無いガラス材が安価に使用でき、好ましい。封止板としては、ガラス板以外にも、金属板、プラスチック板等を用いることもできる。

【0078】封止板の高さを調整する手段としては、特に制限されるものではないが、スペーサーを用いることが好ましい。スペーサーを用いることにより、安価で、容易に所望の高さを得ることができる。スペーサーの材

料としては、樹脂ビーズ、シリカビーズ、ガラスビーズ、ガラスファイバー等が挙げられ、特にガラスビーズ等が好ましい。スペーサーは、通常、粒径の揃った粒状物であるが、その形状は特に限定されるものではなく、スペーサーとしての機能に支障のないものであれば種々の形状であってもよい。その大きさとしては、円換算の直径が1～20 μm 、より好ましくは1～10 μm 、特に2～8 μm が好ましい。このような直径のものは、粒長100 μm 以下程度であることが好ましく、その下限は特に規制されるものではないが、通常1 μm 程度である。

【0079】なお、封止板に凹部を形成した場合には、スペーサーは使用しても、使用しなくてもよい。使用する場合の好ましい大きさとしては、前記範囲でよいが、特に2～8 μm の範囲が好ましい。

【0080】スペーサーは、予め封止用接着剤中に混入されていても、接着時に混入してもよい。封止用接着剤中におけるスペーサーの含有量は、好ましくは0.01～30wt%、より好ましくは0.1～5wt%である。

【0081】接着剤としては、安定した接着強度が保たれて、気密性が良好なものであれば特に限定されるものではないが、カチオン硬化タイプの紫外線硬化型エポキシ樹脂接着剤を用いることが好ましい。

【0082】基板材料としては特に限定するものではなく、積層する有機EL構造体の電極の材質等により適宜決めることができ、例えば、Al等の金属材料や、ガラス、石英や樹脂等の透明ないし半透明材料、あるいは不透明であってもよく、この場合はガラス等のほか、アルミナ等のセラミックス、ステンレス等の金属シートに表面酸化などの絶縁処理を施したもの、フェノール樹脂等の熱硬化性樹脂、ポリカーボネート等の熱可塑性樹脂などを用いることができる。

【0083】基板に色フィルター膜や蛍光性物質を含む色変換膜、あるいは誘電体反射膜を用いて発光色をコントロールしてもよい。

【0084】色フィルター膜には、液晶ディスプレイ等で用いられているカラーフィルターを用いればよいが、有機EL素子の発光する光に合わせてカラーフィルターの特性を調整し、取り出し効率・色純度を最適化すればよい。

【0085】また、EL素子材料や蛍光変換層が光吸収するような短波長の外光をカットできるカラーフィルターを用いれば、素子の耐光性・表示のコントラストも向上する。

【0086】また、誘電体多層膜のような光学薄膜を用いてカラーフィルターの代わりにしてもよい。

【0087】蛍光変換フィルター膜は、EL発光の光を吸収し、蛍光変換膜中の蛍光体から光を放出させることで、発光色の色変換を行うものであるが、組成としては、バインダー、蛍光材料、光吸収材料の三つから形成

される。

【0088】蛍光材料は、基本的には蛍光量子収率が高いものを用いればよく、EL発光波長域に吸収が強いことが望ましい。実際には、レーザー色素などが適しており、ローダミン系化合物・ペリレン系化合物・シアニン系化合物・フタロシアニン系化合物（サブフタロシアニン等も含む）・ナフタロイミド系化合物・縮合環炭化水素系化合物・縮合複素環系化合物・スチリル系化合物・クマリン系化合物等を用いればよい。

【0089】バインダーは、基本的に蛍光を消光しないような材料を選べばよく、フォトリソグラフィ・印刷等で微細なパターンニングが出来るようなものが好ましい。また、ITO、IZOの成膜時にダメージを受けないような材料が好ましい。

【0090】光吸収材料は、蛍光材料の光吸収が足りない場合に用いるが、必要のない場合は用いなくてもよい。また、光吸収材料は、蛍光性材料の蛍光を消光しないような材料を選べばよい。

【0091】有機層の形成には、均質な薄膜が形成できることから、真空蒸着法を用いることが好ましい。真空蒸着法を用いた場合、アモルファス状態または結晶粒径が0.1μm以下の均質な薄膜が得られる。

【0092】真空蒸着の条件は特に限定されないが、 10^{-4} Pa以下の真空度とし、蒸着速度は0.01~1nm/sec程度とすることが好ましい。また、真空中で連続して各層を形成することが好ましい。真空中で連続して形成すれば、各層の界面に不純物が吸着することを防げるため、高特性が得られる。また、素子の駆動電圧を低くしたり、ダークスポットの発生・成長を抑制したりすることができる。

【0093】これら各層の形成に真空蒸着法を用いる場合において、1層に複数の化合物を含有させる場合、化合物を入れた各ボートを個別に温度制御して共蒸着することが好ましい。

【0094】本発明の有機EL素子は、通常、直流駆動型のEL素子として用いられるが、交流駆動またはパルス駆動とすることもできる。印加電圧は、通常、2~20V程度とされる。

【0095】

【実施例】次に、本発明の実施例を示し、本発明をより具体的に説明する。

【0096】＜実施例1＞コーニング社製7059ガラス基板上に、スパッタ法でITO透明電極薄膜を100nmの厚さに成膜し、パターンニングした。このITO透明電極が形成されたガラス基板を、中性洗剤、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄し、煮沸エタノール中から引き上げて乾燥し、UV/O₃洗浄した。

【0097】次いで、SiO_{1.0}N_{0.6}をターゲットとして、RFスパッタ法により、無機絶縁性ホール注入層を成膜速度1nm/minで、2nmの厚さに成膜した。このと

きのスパッタガスはAr100sccm、O₂2sccmで、動作圧は0.5Paとした。また、投入電力は周波数13.56MHzで100Wとした。成膜したホール注入層の組成は、ターゲットと同じであった。

【0098】次に、槽内を 1×10^{-4} Pa以下まで減圧し、N, N, N', N'-テトラキス(m-ビフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン(TPD)と、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(Alq3)と、ルブレンを、全体の蒸着速度0.2nm/secとして40nmの厚さに蒸着し、発光層とした。TPD:Alq3=1:1(重量比)、この混合物に対してルブレンを0.5mol%とした。

【0099】次いで、SiO_{1.0}N_{0.6}にSr5at%を含有させたものをターゲットとして、RFスパッタ法により、無機絶縁性電子注入層を成膜速度1nm/minで、2nmの厚さに成膜した。このときのスパッタガスはAr100sccmで、動作圧は0.5Paとした。また、投入電力は周波数13.56MHzで500Wとした。成膜した電子注入層の組成は、ターゲットと同じであった。

【0100】そして、減圧を保ったまま、AlLiを蒸着速度0.2nm/minで、5nmの厚さに蒸着し、電子注入電極とした。

【0101】さらに、減圧を保ったまま、Alターゲットを用いたDCスパッタ法により、スパッタ圧力0.3PaにてAl配線電極を200nmの厚さに成膜した。このとき、スパッタガスにはArを用い、投入電力は500W、ターゲットの大きさは4インチ径、基板とターゲットの距離は90mmとした。

【0102】最後にガラス封止板を貼り合わせ、有機EL素子とした。

【0103】また、比較サンプルとして、無機のホール注入層を成膜する代わりにポリチオフェンを蒸着速度0.1nm/secで10nmの厚さに蒸着してホール注入層とし、さらにTPDを蒸着速度0.1nm/secで20nmの厚さに蒸着してホール輸送層とし、無機の電子注入層を成膜する代わりにAlq3を蒸着速度0.2nm/secで30nmの厚さに蒸着して電子注入輸送層とした他は上記と同様にして比較例の有機EL素子を作製した。

【0104】作製した本発明の有機EL素子、比較例の有機EL素子を80℃、50mA/cm²の定電流駆動した。その結果、本発明の有機EL素子の初期の輝度は2500cd/m²であり、100時間後でも初期の輝度の85%以上の輝度を保っていた。比較例の有機EL素子は、100時間で初期の輝度の65%以下まで劣化した。また、比較例の有機EL素子はリークやダークスポットが発生したが、本発明の有機EL素子は、リークの発生も、ダークスポットの発生も見られなかった。

【0105】＜実施例2＞無機絶縁性ホール注入層の組成をSiO_{1.1}N_{0.4}とし、無機絶縁性電子注入層の組成をSiO_{1.1}N_{0.4}にSr5at%を含有させたものとした

他は、実施例1と同様にして有機EL素子を作製した。

【0106】そして、この有機EL素子を実施例1と同様に80℃、50mA/cm²の定電流駆動し、輝度、寿命特性を測定したところ、実施例1と同等の初期輝度が得られ、100時間後でも初期の輝度の85%以上の輝度を保っていた。

【0107】また、実施例1において、無機絶縁性ホール注入層の組成を、SiO_{1.0}N_{0.6}から、GeO_{1.0}N_{0.6}、Si_{0.5}Ge_{0.5}O_{1.0}N_{0.6}に代えても、実施例1、2と同等の初期輝度が得られ、100時間後でも初期の輝度の85%以上の輝度を保っていた。また、無機絶縁性電子注入層の組成を、GeO_{1.0}N_{0.6}にSr 5at%を含有させたもの、Si_{0.5}Ge_{0.5}O_{1.0}N_{0.6}にSr 5at%を含有させたものとしても、実施例1、2と同等の初期輝度が得られ、100時間後でも初期の輝度の85%以上の輝度を保っていた。

【0108】無機絶縁性電子注入層に、Srの代わりに、Mg、Ca、Baを添加しても、実施例1、2と同等の初期輝度、寿命が得られた。また、Srの代わりに、

Li、Na、K、Rb、Cs、Y、La、Ceを添加しても同様の効果が得られた。

【0109】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、耐熱性、耐候性が高く、リークやダークスポットの発生が少なく、量産性が高く、低コスト化が可能であり、さらには、発光効率が高く、輝度の高い有機EL素子を実現できる。

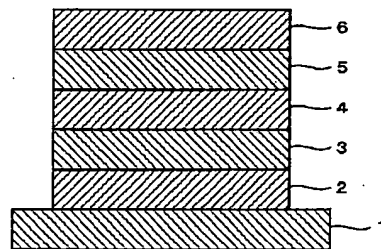
【図面の簡単な説明】

【図1】有機EL素子の構成例を示す概略断面図である。

【符号の説明】

- 1 基板
- 2 ホール注入電極
- 3 ホール注入層
- 4 発光層
- 5 電子注入層
- 6 電子注入電極

【図1】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.